

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 6月27日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-192471

出 願 人
Applicant (s):

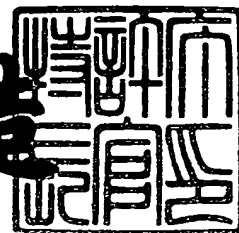
三菱瓦斯化学株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年 1月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 P2000-076

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 31/18

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 二宮 暎之

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 俊雄

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 岩本 淳

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 宮下 副武

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 将史

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【電話番号】 03-3283-5121

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

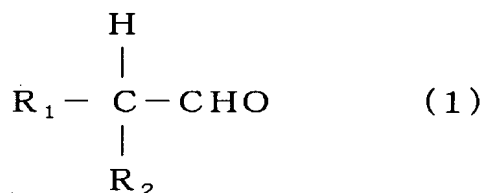
【書類名】 明細書

【発明の名称】 多価アルコールの製造法

【特許請求の範囲】

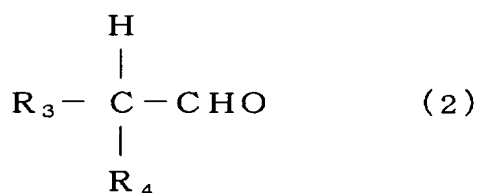
【請求項 1】 塩基性触媒存在下で（１）式に示される脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとを反応させて多価アルコールを製造する方法において、反応生成液から目的の多価アルコールを分離する際に、（２）式に示されるアルデヒドを抽剤に用いて抽出を行なった後、塩基性水溶液で当該抽出液を水洗し、抽出液の pH を調整してから該抽剤を分離することを特徴とする多価アルコールの製造法。

【化 1】



R_1 、 R_2 ：水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ の脂肪族アルキル基

【化 2】



R_3 ：水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ の脂肪族アルキル基

R_4 ： $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ の脂肪族アルキル基

【請求項 2】 抽出液の pH を 6.0 ～ 9.0 に調整する請求項 1 に記載の多価アルコールの製造法。

【請求項 3】 抽出液からの抽剤の分離に際して、予め抽出液を予熱し、蒸留塔上段にフラッシュさせる請求項 1 に記載の多価アルコールの製造法。

【請求項 4】 抽出液からの抽剤の分離を、蒸留塔ボトムに水またはスチームを導入しながら行なう請求項 1 に記載の多価アルコールの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、可塑剤、潤滑油、界面活性剤、化粧品の基剤、反応性モノマーなどの原料として有用な多価アルコールの製造法に関する。

【0002】

【従来技術】

多価アルコールを製造する一般的な方法（米国特許第3, 935, 274号、特開昭61-18741号）として、反応工程、反応生成液からの多価アルコールの抽出工程、抽剤分離工程、精製蒸留工程が挙げられる。反応工程では、塩基性触媒存在下、脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとのアルドール縮合反応、続いて交叉カニツアロ反応の二段反応で行う方法が知られている。

【0003】

この反応生成液は、必要に応じて濃縮工程で濃縮された後、抽出工程で公知の方法（特公昭52-30486号、特公昭44-10767号）により、ギ酸塩と多価アルコールに分けられる。次に、抽剤分離工程で多価アルコールを含む抽出液から抽剤が分離され、得られた粗多価アルコールは、精製蒸留工程で精製される。例えば、アルコール、ケトン類等の溶剤で抽出し、抽剤分離した場合には、この粗多価アルコール中には、0.5%～2%のギ酸塩が残存している。このギ酸塩が多価アルコール精製蒸留中に加熱されることにより塩基性化合物になり、これが引き金となって多価アルコールの熱分解を引き起こす。このため、このままでは蒸留できない。従って、リン酸等の酸を加えてギ酸塩を不活性化させた後に、回分式にて蒸留精製する方法（特公昭63-139141号）が一般的である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

近年、多価アルコールの用途は多岐に及んでいる。最近特にUV硬化型多価アルコールの原料等では、従来以上の高純度品が要求されるようになった。しかし

ながら回分式の蒸留では品質が留分により一定しないため、高純度品の要求を満足するには、連続式蒸留により安定した品質を得る必要がある。

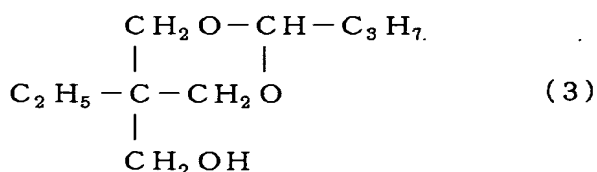
前述のように、従来から用いられているようなアルコール、ケトン類で反応生成液を抽出した場合、粗多価アルコール中に 0.5% 以上ギ酸塩が残存するため、ギ酸塩の不活性化のために酸を加える。この場合、連続式で蒸留精製を行なうと、蒸留塔内や、ボトムにギ酸塩の析出があり、閉塞等が起きるので、安定した運転が出来ない。このため蒸留精製が回分式となり、製品の品質にばらつきが生じる。また、アルコール、ケトン類で抽出した場合、多価アルコールの抽出率が悪く、コスト高となり、さらに副生するギ酸塩の品質の悪化にもなる。

【 0 0 0 5 】

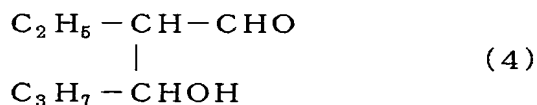
一方、脂肪族アルデヒドを抽剤として用いると多価アルコールの抽出率と多価アルコールからのギ酸塩の除去率が共に高くなる。例えば特公平 4 - 1 7 1 6 9 号には、ブチルアルデヒド類を使用する方法が記載されており、この場合、抽剤分離した粗多価アルコール中の残存ギ酸塩を 0.3% 以下に抑えることが出来る。この粗多価アルコールであれば、連続蒸留が可能であるが、そのもの自体が反応性に富む脂肪族アルデヒドを抽剤として用いるので、抽剤分離時のため蒸留する際に、常圧下での蒸留では多価アルコールと抽剤アルデヒドのアセタールが大量に副生する。例えば、脂肪族アルデヒドがノルマルブチルアルデヒド（以下 N B A L と称す）で多価アルコールがトリメチロールプロパン（以下 T M P と称す）の場合、（3）式で示される T M P ・ N B A L アセタールが副生し、また、N B A L 同士も反応して（4）式で示される N B A L アルドールが副生する。また、減圧低温での蒸留ではこれらアセタール類の副生はないものの溶剤の回収率が低いために実用的ではない。

【 0 0 0 6 】

【 化 3 】



【化 4】



【0007】

本発明の目的は、脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドを反応させて多価アルコールを製造する方法において、抽剤に脂肪族アルデヒドを用いて反応生成液より多価アルコールを抽出してもアセタール化合物やアルドール化合物の副生が少なく、高純度多価アルコールを高収率で得る方法を提供することである。

【0008】

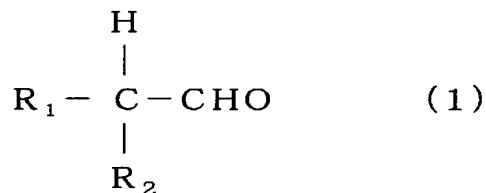
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、抽出溶剤に脂肪族アルデヒドを用いて反応生成液より多価アルコールを抽出するに際し、抽出液のpHを調整してから抽剤を分離することにより、副生物の生成が少なく高純度多価アルコールが得られることを見出し本発明に到達した。

即ち本発明は、塩基性触媒存在下で（1）式に示される脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとを反応させて多価アルコールを製造する方法において、反応生成液から目的の多価アルコールを分離する際に、（2）式に示されるアルデヒドを抽剤に用いて抽出を行なった後、塩基性水溶液で当該抽出液を水洗し、抽出液のpHを調整してから該抽剤を分離することを特徴とする多価アルコールの製造法である。

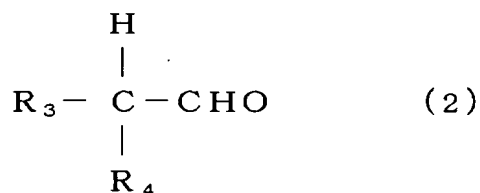
【0009】

【化 5】



R₁、R₂：水素またはC₁～C₆の脂肪族アルキル基

【化 6】



R_3 : 水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ の脂肪族アルキル基

R_4 : $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ の脂肪族アルキル基

【0 0 1 0】

【発明の実施の形態】

本発明で使用するホルムアルデヒドはホルムアルデヒド水溶液でも固形のパラホルムアルデヒドでもよい。

ホルムアルデヒドの使用量は、目的とする多価アルコールによって異なる。例えば、原料である(1)式の R_1 がエチル基で R_2 が水素であるNBALとホルムアルデヒドとを反応させてTMPを製造する場合のホルムアルデヒドの使用量は、NBAL 1モルに対し3.0～6.0モルであり、好ましくは3.05～4.0モルである(理論モル比=3.0)。また、(1)式の R_1 、 R_2 ともにメチル基であるイソブチルアルデヒド(以下IBALと称す)とホルムアルデヒドとを反応させてネオペンチルグリコール(以下NPGと称す)を製造する場合のホルムアルデヒドの使用量はIBAL 1モルに対し2.0～5.0モルであり、好ましくは2.05～3.0モルである(理論モル比=2.0)。

【0 0 1 1】

本発明においてアルドール縮合反応および交叉カニツアロ反応における塩基性触媒は、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、およびアンモニウムの水酸化物塩、又、炭酸塩、炭酸水素塩又は、その混合物の何れでもよいが、工業的に実施するにはナトリウム塩、カルシウム塩が一般的である。

【0 0 1 2】

塩基性触媒の使用量は、原料の脂肪族アルデヒドに対し、1.0～2.0倍モル量である。副生物を抑えて、高選択率に目的の多価アルコールを得るためには

、反応条件等に合わせて調整する必要がある。

得られた反応生成液は、ギ酸で pH 6.5～7.0 程度に中和した後に、過剰のホルムアルデヒドを回収することと効率良く抽出するために、脱ホルムアルデヒドと濃縮をすることが好ましく、この時、ギ酸塩の濃度が 15～25% になるように濃縮する。

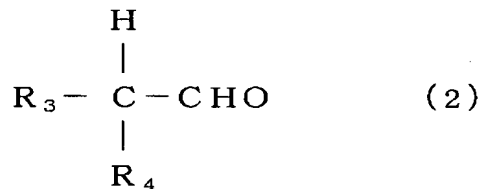
【0013】

本発明では、反応生成液、好ましくはその濃縮液から抽出によって目的の多価アルコールとギ酸塩とを分離する。

ここで、使用する抽剤は (2) 式に示されるアルデヒドである。具体的には、NBAL、IBAL、プロピルアルデヒド等であり、これらを 2 種類以上混合して用いてもよい。

【0014】

【化 7】



R₃ : 水素または C₁～C₂ の脂肪族アルキル基

R₄ : C₁～C₅ の脂肪族アルキル基

【0015】

抽剤の使用量は、使用するアルデヒドや条件によって異なるが、通常は濃縮液に対し 1.0～4.0 重量倍、好ましくは 1.5～2.5 重量倍である。

【0016】

抽出で用いる抽出機は、攪拌効率が良いものが用いられ、多段式の槽でも良いが、付帯設備が多くなるため、一塔式の振動式カラム型が効率的である。また、抽出液側に水洗槽を設けて抽出液を水洗することで効率良くギ酸塩を除去できる。

抽出、水洗温度は 20℃～45℃ が良く、好ましくは 25℃～35℃ である。20℃ 以下では多価アルコールの抽剤への溶解度が低く、分離効率が良くない。

4 5℃以上では、抽剤アルデヒド同士のアルドール縮合が起きやすい。

【 0 0 1 7 】

次いで抽出液から抽剤を分離する際に抽剤アルデヒドと目的多価アルコールのアセタール、また、抽剤アルデヒド同士のアルドールが副生されやすいので、これを防ぐ方策として抽出液のpHを6.0～9.0、好ましくは6.5～8.0に調整する。pH6.0以下ではアセタールが大量に副生する。pH9.0以上では抽剤アルデヒドのアルドール縮合が起きやすい。

尚、ここで抽出液の液性を評価する際にpH計で得られた値を使用することができる。本来、pH値は水溶液中の水素イオン濃度より定義されるものであり、水溶液の酸性・塩基性度を評価するものであるが、本発明での有機溶媒の液性としての酸性・塩基性度の評価にも、適用可能である。

このpHを調整する方法は、抽出機に供給する反応生成液または濃縮液にアルカリを添加してもよいが、むしろ、抽出後に水洗槽で調整することが好ましい。ここでいう水洗槽とは、抽出液を水で水洗して抽出液中に残存するギ酸塩の大部分取り除くための槽である。調整するアルカリは、アルドール縮合反応および交叉カニツアロ反応に用いた塩基性触媒が望ましく、水酸化物塩、炭酸塩、炭酸水素塩又は、その混合物の何れかが好ましい。

【 0 0 1 8 】

抽剤の分離は、蒸留塔で行なう方法が一般的であるが、その供給方法は、あらかじめ予熱器で使用する抽剤の沸点以上で短時間加熱し、蒸留塔上段部にフラッシュさせ、大部分のアルデヒドを瞬時に気化させることが好ましい。この時、加熱時間が長すぎるとアセタールの副生量が増加する。また、アルデヒドを蒸留塔下部に落とさないために、蒸留塔下部に水もしくはスチームを抽出液に対して重量で0.1～1.0倍量供給する。この効果によって、アセタールの副生が減少する。

【 0 0 1 9 】

【実施例】

次に実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。但し本発明は、以下の実施例により何ら制限されるものではない。

尚、本実施例および比較例において、抽出機としては、振動式カラム型である、住友重機（株）製カールカラム抽出機を使用した。

【 0 0 2 0 】

実施例 1

（NBALとホルムアルデヒドからTMPを製造）

容量 3 0 L の反応槽に 4 0 重量%ホルムアルデヒド水溶液 7 2 0 7 g（9 6 . 0 モル）と水 8 1 1 0 g 仕込み、攪拌下に温度を 4 0 ℃まで昇温した。この中に 5 0 重量%水酸化ナトリウム水溶液 2 5 2 0 g（3 1 . 5 モル）とNBAL 2 1 6 3 g（3 0 . 0 モル）を一定速度で 3 0 分間かけて添加した。この間の温度は 4 0 ℃から徐々に上昇させ最高温度 6 0 ℃に制御させた。添加終了後、温度 6 0 ℃に制御して 1 5 分間反応を継続した。

反応終了後、反応生成液 2 0 0 0 0 g を分析した結果、TMP を 1 7 . 5 重量%含んでおり、TMP 収率は 8 7 . 1 モル%であった。

【 0 0 2 1 】

この反応生成液をギ酸で p H 7 . 0 に中和した後、加圧蒸留装置 3 0 0 k P a で 2 倍濃縮した。この濃縮液の組成は、TMP 3 5 . 0 重量%、ギ酸ナトリウム 2 1 . 4 重量%であった。

この濃縮液を抽出機により連続抽出を行なった。抽料として濃縮液を 1 0 0 0 g / h r で抽出機の上段へ供給し、抽剤としてNBALを 2 0 0 0 g / h r で下段へ供給した。抽出機内の温度は 3 0 ℃に制御し、抽出カラム塔頂より抽出液を、塔底より抽残液を抜き出した。得られた抽出液を攪拌下の容量 1 L の水洗槽に 0 . 5 重量%炭酸水素ナトリウム水溶液 2 8 0 g / h r とともに供給し、水洗槽内温度を 3 0 ℃に保った。水洗槽に付属したデカンタの上層より抽出液を抜き出した。また、デカンタ下層液を抜き出し、濃縮液とともに抽出機上段へ供給した。定常状態での各液の流量は、抽出カラム塔頂よりの抽出液：2 5 8 4 g / h r、抽残液：6 5 6 g / h r、水洗後の抽出液：2 6 2 4 g / h r、デカンタ下層液：2 4 0 g / h r であった。

【 0 0 2 2 】

一連の連続工程を 1 5 時間継続し、抽出液の分析を行なった。抽出液の組成は

、TMP 13.3%、ギ酸ナトリウム 80 ppm、水 10.3%であった。また、抽出液の pH は 8.5 であり、アセタールは 130 ppm、アルドールは 1500 ppm であった。尚、抽残液の組成は、ギ酸ナトリウム 32.6%、TMP 530 ppm、NBAL 0.6%であった。この時のギ酸ナトリウム除去率は 99.9%、TMP 抽出率は 99.9%であった。

この抽出液を予熱器で 70℃まで加熱し、抽剤回収蒸留塔上段に 2624 g/hr でフラッシュ供給し、また蒸留塔下部よりスチームを 500 g/hr で供給した。留出液を 2760 g/hr で、缶出液を 364 g/hr で抜き出した。留出液中のアルドールの量は 0.14% (TMP 基準で 1.25%) であった。缶出液中のアセタールの量は原料 NBAL 基準で 0.24% であった。ここで言う原料 NBAL 基準とは、原料 NBAL 全体に対するアセタールを生成するために消費される NBAL の割合である。また、この缶出液を連続蒸留で精製することにより、GC 純度 99.9% の高純度 TMP が 98% の収率で得られた。(GC : ガスクロマトグラフィー)

【0023】

比較例 1

実施例 1 における濃縮液を抽出機により連続抽出を行なった。抽料として濃縮液を 1000 g/hr で抽出機の上段へ供給し、抽剤として NBAL を 2000 g/hr で下段へ供給した。抽出機内の温度は 30℃に制御し、抽出カラム塔頂より抽出液を、塔底より抽残液を抜き出した。得られた抽出液をアルカリ添加せずに攪拌下の容量 1 L の水洗槽に水 280 g/hr とともに供給し、水洗槽内温度を 30℃に保った。水洗槽に付属したデカンタの上層より抽出液を抜き出した。また、デカンタ下層液を抜き出し、濃縮液とともに抽出機上段へ供給した。定常状態での各液の流量は、抽出カラム塔頂よりの抽出液 : 2584 g/hr、抽残液 : 656 g/hr、水洗後の抽出液 : 2624 g/hr、デカンタ下層液 : 240 g/hr であった。

【0024】

一連の連続工程を 15 時間継続し、抽出液の分析を行なった。抽出液の組成は、TMP 13.0%、ギ酸ナトリウム 130 ppm、水 10.6%であった。尚

、抽出液のpHは4.5であり、アセタールは5100ppm、アルドールが3200ppmであった。

この抽出液を、抽剤回収蒸留塔上段に2624g/hrで供給した。留出液を2206g/hrで、缶出液を418g/hrで抜き出した。留出液中のアルドールの量は0.25%（TMP基準で2.23%）であった。缶出液中のアセタールの量は原料NBALで15.3%であった。

【0025】

比較例2

実施例1における濃縮液を抽出機により連続抽出を行なった。抽料として濃縮液を1000g/hrで抽出機の上段へ供給し、抽剤としてメチルイソプロピルケトン2000g/hrで下段へ供給した。抽出機内の温度は50℃に制御し、抽出カラム塔頂より抽出液を、塔底より抽残液を抜き出した。尚、得られた抽出液を攪拌下の容量1Lの水洗槽にアルカリ添加しない水280g/hrとともに供給し、水洗槽内温度を60℃に保った。水洗槽に付属したデカンタの上層より抽出液を抜き出した。また、デカンタ下層液を抜き出し、濃縮液とともに抽出機上段へ供給した。定常状態での各液の流量は、抽出カラム塔頂よりの抽出液：2564g/hr、抽残液：676g/hr、水洗後の抽出液：2604g/hr、デカンタ下層液：240g/hrであった。

【0026】

一連の連続工程を15時間継続し、抽出液の分析を行なった。抽出液の組成は、TMP13.1%、ギ酸ナトリウム130ppm、水10.3%であった。

この抽出液を、抽剤回収蒸留塔上段に2604g/hrで供給した。留出液を2181g/hrで、缶出液を423g/hrで抜き出した。この缶出液中のギ酸ナトリウムは、0.78%であった。この缶出液1000gにリン酸5.9g添加し、150℃、10kPa以下において2時間で加熱し、ギ酸ナトリウムの不活性化処理を行った。この処理液について回分式蒸留を行ない、GC純度97.5%のTMPが86%の収率で得られた。

【0027】

【発明の効果】

上記実施例からも明らかなように、本発明により抽出溶剤に脂肪族アルデヒドを用いて反応生成液を抽出するに際し、抽出液のpHを調整してから抽剤を分離することにより、副生物の生成が少なく、連続蒸留が可能となり、高純度の多価アルコールが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドを反応させて多価アルコールを製造する方法において、抽剤に脂肪族アルデヒドを用いて反応生成液より多価アルコールを抽出してもアセタール化合物やアルドール化合物の副生が少なく、高純度多価アルコールを高収率で得る方法を提供する。

【解決手段】抽出溶剤に脂肪族アルデヒドを用いて反応生成液より多価アルコールを抽出するに際し、抽出液のpHを調整してから抽剤を分離する。

【選択図】 無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-192471
受付番号	50000803453
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 6月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 6月27日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社